



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94105927.8

[43]公开日 1995 年 12 月 27 日

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

B01J 23 / 72

[22]申请日 94.6.4

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学研究院

[72]发明人 童立山 李向伟 王海京

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所  
代理人 屈定秀

B01J 23 / 80 B01J 23 / 85

B01J 21 / 06

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 制备1,4-丁二醇和/或 $\gamma$ -丁内酯的催化剂

[57]摘要

一种气相氢化制备 1, 4-丁二醇和/或  $\gamma$ -丁内酯的催化剂, 具有如下通式:  $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ , 其中  $a=0.1-10$ ,  $b=0.1-5$ ,  $c=0.1-5$ , 分别表示 Cu、Cr、M 的原子数, X 是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数, M 是选自 IVB 族中的一种元素, 最好是 Zr 元素。该催化剂是用常规沉淀法制得, 具有高的活性, 选择性和稳定性。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种气相氢化制备1,4-丁二醇和/或 $\gamma$ -丁内酯的催化剂,其特征在于,该催化剂具有如下通式: $\text{Cu}_a\text{ZnCr}_b\text{M}_c\text{O}_x$ ,其中 $a=0.1-10$ 、 $b=0.1-5$ 、 $c=0.1-5$ ,分别表示Cu、Cr、M的原子数,M是选自IVB族中的一种元素,X是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数。

2. 根据权利要求1所说的催化剂,其特征M是Zr元素。

3. 根据权利要求1所说的催化剂,其特征 $a=0.1-5$ 。

4. 根据权利要求1所说的催化剂,其特征在于该催化剂是用常规沉淀法制得的,其制备步骤是:

(1) 将Cu、Zn、Zr盐以及铬酸酐按照该催化剂的组成比例溶解在脱离子水中,制成混合物浓度为20-50m%的溶液,在搅拌下与碱混合,发生共沉淀作用,控制溶液的pH值=5-7,然后,经过滤、洗涤、干燥、焙烧成型制得催化剂母体;

(2) 将催化剂母体在氢气或用惰性气体稀释的氢气中,在0.1-2.0MPa压力下,于150-300℃还原5-40小时。

5. 根据权利要求4所说的催化剂,其特征(1)中所说的碱为氨水。

# 说明书

## 制备1,4-丁二醇和/或 $\gamma$ -丁内酯的催化剂

本发明涉及一种制备1,4-丁二醇和/或 $\gamma$ -丁内酯的催化剂,具体地说是一种气相氢化制备1,4-丁二醇和/或 $\gamma$ -丁内酯的催化剂。

1,4-丁二醇是一种重要的有机化工原料,主要用于生产聚对苯二甲酸二丁酯(PBT)、聚氨酯、 $\gamma$ -丁内酯和四氢呋喃。

$\gamma$ -内酯是一种优良的高沸点溶剂和重要的精细化工和有机化工原料。

关于1,4-丁二醇和 $\gamma$ -丁内酯的制备方法报导较多,但从顺丁烯二酸酐和/或顺丁烯二酸和/或丁二酸酐和/或丁二酸和/或它们的烷基酯,通过气相氢化的方法制1,4-丁二醇和/或 $\gamma$ -丁内酯,被认为是诸多制备方法中最具有竞争力的方法之一,与该方法配套使用的非贵金属催化剂也有大量报导。如BP1168220报导了用Cu-Zn催化剂由顺丁烯二酸二丁酯通过气相催化氢化制备 $\gamma$ 丁内酯,以顺丁烯二酸烷基酯为原料制备 $\gamma$ -丁内酯的催化剂还有Cu-Zn-Cr 催化剂

(CS171623)、Cu-Zn-Cr-Al催化剂(SU1022969);EP143634 报导了用Cu-Cr基催化剂,由顺丁烯二酸二乙酯通过气相催化氢化制备1,4-丁二醇的方法;CN1058400报导了以顺丁烯二酸酐为原料,以Cu-Zn-Al混合氧化物为催化剂,制备 $\gamma$ 丁内酯的方法,平 2- 25434、平 2-233632分别报导了以Cu-Zn混合氧化物和Cu-Mn混合氧化物为催化剂制备1,4-丁二醇的方法。但是上述催化剂用于顺丁烯二酸酐或丁二酸酐或它们的烷基酯时,反应原料进料空速均不高,例如以1,4-丁二醇为目的产物时,顺丁烯二酸酐液体体积进料空速(LHSV)均小于 $0.06\text{小时}^{-1}$ 。

据W09116132报导,使用Cu-Zn-Al催化剂,由顺丁烯二酸酐气相

催化氢化制备  $\gamma$ -丁内酯, 可获得较高的产率, 但是使用该催化剂时, 经常需要在 400-525℃ 高温条件下活化, 从而增加了工业化的难度。

本发明的目的是提供一种新的气相氢化制备 1, 4-丁二醇和 / 或  $\gamma$ -丁内酯的非贵金属催化剂, 使用它可以提高由顺丁烯二酸酐和 / 或顺丁烯二酸和 / 或丁二酸和 / 或丁二酸酐和 / 或它们的烷基酯制备 1, 4-丁二醇和 / 或  $\gamma$ -丁内酯的催化活性、选择性和稳定性。

本发明所述催化剂具有如下通式:



其中, M 是选自 IV B 族中的一种元素, 最好是 Zr 元素, a、b、c 分别表示 Cu、Cr、M 的原子数, 其控制范围为:

a=0. 1-10, 最好是 0. 1-5;

b=0. 1-5;

c=0. 1-5;

X 是为满足其它元素化合价要求所需要的氧原子数。

本发明所述催化剂的制备方法是常规共沉淀法, 该方法包括下列步骤:

(1) 将 Cu、Zn、Zr 盐, 最好是 Cu、Zn、Zr 硝酸盐或碳酸盐以及铬酸酐, 按照该催化剂的组成比例溶解在脱离子水中, 制成混合物浓度为 20-50m% 的溶液, 在搅拌下与碱混合, 最好是与氨水混合, 发生共沉淀作用, 控制溶液 pH 值=5-7, 洗涤后, 于 100-120℃ 干燥 10-15 小时, 在 350-500℃ 焙烧 20-30 小时, 其后, 经成型制得催化剂母体;

(2) 将催化剂母体在氢气或用惰性气体稀释的氢气中, 在 0. 1-2. 0MPa 压力下, 于 150-300℃ 还原 5-40 小时。

本发明催化剂显著特点之一是具有较高的活性。例如, 以顺丁

烯二酸酐为原料,使用本发明催化剂,在液体体积进料空速(LHSV)为 $0.1\text{小时}^{-1}$ ,反应压力为 $6\text{MPa}$ 的条件下,其转化率达100%,1,4-丁二醇的选择性达90摩尔%以上,而使用已有技术所述催化剂,在其它条件都相同的情况下,要达到同样的效果,LHSV均不大于 $0.06\text{小时}^{-1}$ 。

本发明催化剂的另一特点是,在反应原料近乎完全转化的情况下,可以通过调节反应条件,使反应产物的选择性朝着所希望的方向转移。例如以顺丁烯二酸二乙酯为原料,使用本发明催化剂,在LHSV为 $0.6\text{小时}^{-1}$ ,反应压力为 $7\text{MPa}$ 条件下,1,4-丁二醇的选择性达70摩尔%以上,其余为 $\gamma$ -丁内酯和四氢呋喃,如果将反应压力降至 $1.0\text{MPa}$ ,其它条件不变,则 $\gamma$ -丁内酯的选择性达85摩尔%以上,其余主要为1,4-丁二醇和四氢呋喃。如果以顺丁烯二酸酐为原料,调节反应条件,1,4-丁二醇和 $\gamma$ -丁内酯的选择性分别都能达到90摩尔%以上。

本发明催化剂的第三个特点是具有较好的稳定性,即较长的连续运转时间。例如,在由顺丁烯二酸二丁酯制备 $\gamma$ -丁内酯的过程中,使用本发明催化剂,在不必采用任何再生技术,而且基本上没有提温的情况下,累计进料1000小时以上, $\gamma$ -丁内酯的选择性仍保持在90摩尔%以上不变,如图1所示(图1中,GBL表示 $\gamma$ -丁内酯)。

此外,本发明催化剂还可以使用反应回收的原料。

总之,采用本发明催化剂进行气相氢化反应制备 $\gamma$ -丁内酯和1,4-丁二醇时,由于催化剂性能优良,既可以提高产品收率,降低生产成本,还可以随市场需求的变化,方便地调节主产品方向。

图1描绘了以顺丁烯二酸二丁酯为原料,使用本发明例1所述催化剂,制备 $\gamma$ -丁内酯1000小时稳定性试验曲线图。①表示 $\gamma$ -丁内酯的选择性(GBL表示 $\gamma$ -丁内酯);②表示反应温度;③表示顺丁烯二

酸二丁酯的转化率。

下面的实施例将对本发明作进一步说明。

### 实例1

将261克硝酸铜(化学纯,北京化工厂),298克硝酸锌(化学纯,北京化工厂),116克铬酸酐(化学纯,北京化工厂)和134克硝酸锆(化学纯,北京化工厂),溶于1000毫升脱离子水中(Zn、Cu、Cr、Zr原子比为1:1.08:1.16:0.5),然后,在搅拌下与氨水混合,发生共沉淀作用,控制溶液 $\text{pH}=6\pm 1$ ,过滤、洗涤,于 $110^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ 干燥12小时,然后在 $400\pm 50^{\circ}\text{C}$ 焙烧24小时,制成催化剂母体。取62.5毫升,粒度为2.5毫米 $\times$ 2毫米,压碎强度 $100\pm 50$ 牛顿/厘米的该催化剂母体装填到内径为 $\varnothing 23$ 毫米,长度为1000毫米的不锈钢管式反应器中,用氮气吹扫反应系统,并将反应系统充压到0.3MPa,通入用氮气稀释的氢气,氢气浓度由2V01%逐渐提高到100V01%,同时,将反应器由室温缓慢地升到 $280^{\circ}\text{C}$ ,总还原时间约为36小时,最后将反应器温度降到反应温度,以顺丁烯二酸二丁酯为反应原料(工业纯,浙江建德有机化工厂),在液体体积进料空速为 $0.4\text{小时}^{-1}$ ,氢/酯摩尔比为122:1,反应温度 $222^{\circ}\text{C}$ ,反应压力0.3MPa条件下,连续运转1000小时,取样进行色谱分析,结果见图1,由图1可以看出:顺丁烯二酸二丁酯单程转化率和 $\gamma$ -丁内酯的选择性均保持在95摩尔%以上,说明催化剂具有高活性,选择性和稳定性。

### 实例2

除了以从实例1的反应产物中蒸出 $\gamma$ -丁内酯后的釜底馏分(色谱组成为:丁二酸二丁酯84m%、 $\gamma$ -丁内酯9m%、1,4-丁二醇4m%、正丁醇1m%、其它2m%)代替顺丁烯二酸二丁酯作为反应原料,以用过

的催化剂代替新鲜催化剂,反应温度为235℃,反应压力为1MPa连续反应两天外,其余条件同实例1,试验结果是:丁二酸二丁酯单程转化率95摩尔%, $\gamma$ -丁内酯选择性93摩尔%,由此可以看出:本发明催化剂还可以使用反应回收的原料,即未转化的反应物循环使用,对反应转化率和选择性均无影响。

### 实例3

取粒度为40-80目按实例1方法制备的催化剂母体2毫升,装入内径为5毫米,长度为150毫米的不锈钢管式反应器中,用氮气吹扫反应系统,并将反应系统充压到1MPa,然后以35立升/小时流量向反应器中通入氢气,同时以平均升温速度为110℃/小时的速度将反应器由室温升到300℃,并在300℃保持2小时。将反应器降温,向反应器中通入顺丁烯二酸二乙酯和氢气,在反应温度为210-220℃,反应压力为7.0MPa,液体体积进料空速为0.6小时<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>/酯摩尔比为224:1的条件下,连续反应700小时,色谱分析结果:反应单程转化率保持在90摩尔%以上,1,4-丁二醇选择性保持在70摩尔%以上, $\gamma$ -丁内酯的选择性为20摩尔%左右,其余主要为四氢呋喃。

### 实例4

除了反应压力为1MPa,连续反应150小时以外,其它条件同实例3,反应结果:顺丁烯二酸二乙酯单程转化率保持在90摩尔%以上, $\gamma$ -丁内酯选择性保持在85摩尔%以上,其余主要为四氢呋喃和1,4-丁二醇。

比较例3和例4,可以看出:通过调节反应压力,可以使反应产物的选择性朝着所希望的方向转移。

### 实例 5-9

在实例 3 所述装置上, 评价表 1 中所列催化剂。除了催化剂组成, 反应温度和连续反应时间外, 其余同实例 3, 试验结果见表 1。

表 1

实例 编号	项目	催化剂组成 (原子比)				反应 温度 ℃	转化率 (摩尔%)	选择性 (摩尔%)		
		Zn	Cu	Cr	Zr			1,4-丁 二醇	γ-丁 内酯	四氢呋 喃
5		1	1.60	1.16	1.50	210	99.4	78.4	18.3	3.3
6		1	1.08	1.16	1.00	220	99.5	72.5	25.1	2.4
7		1	0.74	0.47	1.50	220	95.2	71.3	23.8	4.9
8		1	2.12	1.16	0.50	230	99.1	57.8	29.2	13.0
9		1	1.43	1.85	0.50	250	98.3	27.0	49.0	24

### 实例 10

取粒度为 26-50 目按实例 1 方法制备的催化剂母体 2.7 毫升, 装入内径为 10 毫米、长度为 500 毫米的不锈钢管式反应器中, 用氮气吹扫反应系统, 并充压到 2MPa, 然后以 30 立升/小时流量向反应器通入



氢气,同时以平均升温速度为 $50^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速度将反应器由室温升到 $280^{\circ}\text{C}$ ,并在 $280^{\circ}\text{C}$ 保持2小时,将反应器降温,向反应器中通入顺丁烯二酸酐和 $\gamma$ -丁内酯的混合物(顺丁烯二酸酐与 $\gamma$ -丁内酯的摩尔比为1:1),在反应温度为 $230^{\circ}\text{C}$ ,反应压力为 $6\text{MPa}$ ,顺丁烯二酸酐液体进料空速为 $0.1\text{小时}^{-1}$ , $\text{H}_2$ /酐摩尔比为410:1条件下进行反应,取样进行色谱分析,反应结果见表2。

表2

连续运转 时间 (小时)	转化率 (摩尔%)	选择性 (摩尔%)			
		四氢呋喃	正丁醇	1,4-丁二醇	$\gamma$ -丁内酯
14	100	16	4	80	
16	100	14	3	83	
22	100	12	3	85	
28	100	12	3	85	
36	100	11	3	86	
42	100	10	2	88	
48	100	11	2	87	
56	100	8	2	90	
60	100	8	2	90	
69	100	7	2	91	
93	100	7	2	91	
106	100	7	2	91	
115	100	7	2	91	
124	100	7	2	91	
139	100	7	2	91	
161	100	8	2	90	
163	100	7	1	92	
172	100	7	1	92	
174	100	6	1	93	
176	100	6	1	78	15

### 对比例

除了催化剂中不含Zr, 反应温度为223℃以外, 其它条件同实例10, 反应结果见表3。

由表2、3可以看出: 本发明催化剂与对比例所述催化剂比较, 具有较好稳定性。

表3

连续运转 时间 (小时)	转化率 (摩尔%)	选择性(摩尔%)			
		四氢呋喃	正丁醇	1,4-丁二醇	γ-丁内醇
10	100	19	4	77	
13	100	9	4	87	
16	100	9	3	88	
22	100	6	2	92	
28	100	7	2	91	
36	100	7	1	92	
42	100	6	1	93	
45	100	7	1	84	8
48	100	7	1	81	11

# 说明书附图

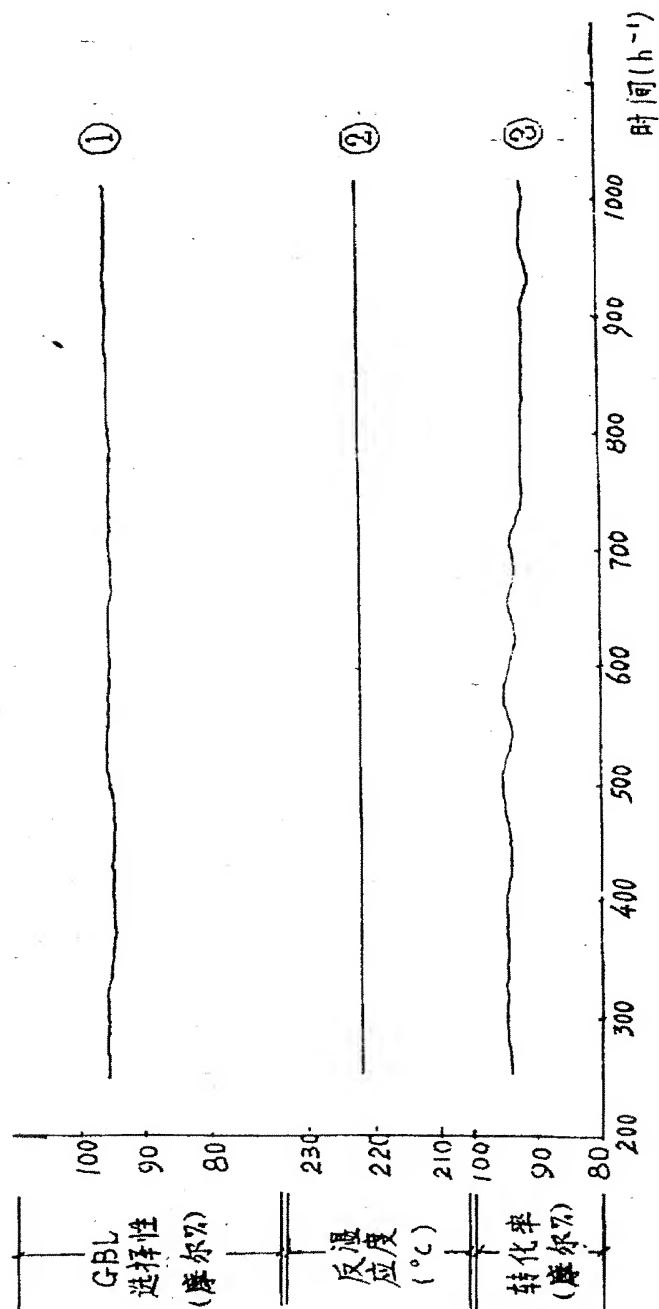


图 1